

复合改性淀粉膜材料工艺优化与性能分析

潘博^{1,2}, 贾雪¹, 支朝晖³, 李贻高¹, 缪铭^{1,3}

(1. 江南大学食品与技术国家重点实验室, 江苏无锡 214122)

(2. 华中科技大学化学与化工学院, 湖北武汉 430074) (3. 常州龙骏天纯环保科技有限公司, 江苏常州 213003)

摘要: 本文研究了酶解脱支和醚化复合改性淀粉为基材制备了淀粉膜, 在此基础上添加其他助剂逐渐提升淀粉膜材料的性能, 利用现代分析仪器解析其结构特征并初步探讨相关机理。通过优化实验确定了淀粉膜材料工艺参数: 复合改性淀粉材料浓度为 3%, 甘油含量为 30%, 料液温度为 95 ℃, 柠檬酸含量为 10% 时, 制备的复合改性淀粉膜材料性能较好, 此时淀粉膜的抗拉强度为 4.11 MPa, 断裂伸长率为 38%, 提高了 45%, 水蒸气透过系数为 0.51 g·mm/(m²·h·kPa), 降低了 39%。结构分析结果表明淀粉膜体系具有较为开放的交联网络结构, 淀粉链优先与柠檬酸与甘油形成的酯结合, 此外柠檬酸的水解作用会导致体系网络结构减弱。因此, 添加柠檬酸可有效改善复合改性淀粉膜材料的机械性能和阻隔性能, 制备出综合性能优良的复合膜, 为淀粉基食品包装应用研究提供了理论依据。

关键词: 淀粉膜; 复合改性; 机械性能; 阻隔性能; 包装

文章编号: 1673-9078(2020)09-156-163

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.9.0420

Process Optimization and Performance Analysis of Composite Modified Starch Films

PAN Bo^{1,2}, JIA Xue¹, ZHI Chao-hui³, LI Yun-gao¹, MIAO Ming^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China) (2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

(3. Changzhou Longjun Skypurl Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changzhou 213003, China)

Abstract: Starch films, which were prepared using starch composites that had been modified through enzymatic debranching and etherification processes, were further enhanced by the addition of citric acid and glycerin and their structural characteristics and relevant mechanisms were investigated. From the process optimization experiments, a 3% starch-based material concentration, 30% glycerin content, 10% citric acid content, and 95°C processing temperature were found to result in a starch film with the best physicochemical characteristics. The film had a tensile strength of 4.11 MPa, an elongation at break of 38% (a 45% increase over the non-enhanced film), and a water vapor permeability coefficient of 0.51 g·mm/(m²·h·kPa) (a 39% decrease over the non-enhanced film). Structural analysis revealed the starch film to have a relatively open crosslinked network structure, in which the starch chain was preferentially combined with the ester formed by citric acid and glycerin. Additionally, the network structure was weakened by the hydrolysis effects of citric acid. Therefore, the addition of citric acid can effectively improve the mechanical and barrier properties of modified starch films, enabling the preparation of composite films with excellent overall performance. The results of this study provide a scientific basis for future studies on the applications of starch-based food packaging materials.

Key words: starch film; composite modification; mechanical performance; barrier property; packaging

引文格式:

潘博, 贾雪, 支朝晖, 等. 复合改性淀粉膜材料工艺优化与性能分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(9): 156-163

PAN Bo, JIA Xue, ZHI Chao-hui, et al. Process Optimization and performance analysis of composite modified starch films [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(9): 156-163

收稿日期: 2020-05-07

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1603204); 江苏省农业科技自主创新资金项目 (CX(17)2022)

作者简介: 潘博 (1999-), 男, 本科生, 研究方向: 化学

通讯作者: 缪铭 (1980-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 淀粉基生物材料

近年来,传统石油基材料如塑料制品造成的环境白色污染已成为一个严重问题。在全球石油资源供给日趋紧张,环境污染问题日益突出的严峻形势下,发展可再生资源为基础的天然聚合物材料已成为必然趋势。天然聚合物食品包装材料主要由天然生物大分子制成,分为蛋白类、脂质类、多糖类以及复合类^[1,2]。蛋白类天然聚合物材料主要依靠二硫键与多肽链的交联成膜,通常具有良好的阻隔性能,柔韧性,可食性,但强度差,成本高^[3];脂质类天然聚合物材料由于脂质强疏水性和弱极性的影响,通常具有优异的阻隔性能,尤其是阻水性能,但机械性能较差,通常与多糖或蛋白类物质复合使用^[4];多糖类天然聚合物材料一般以淀粉、纤维素、壳聚糖,海藻酸钠等为原料,其功能多样,安全性高,且对环境无害,具有良好的发展前景。其中,淀粉基材料是目前天然聚合物食品包装材料领域研究最为热烈的一类,与其他天然聚合物材料相比,其具有成本低、阻气好、溶解性高、降解性好等特点^[5-7]。

在食品的储存过程中,水分含量,与氧气的接触以及光照等这些无不时刻影响着食品的品质,因此阻隔性能成为衡量食品包装材料的重要指标之一,其主要包括耐水性,透氧性,抗紫外性等。良好的阻隔性能不仅对食品保质期的延长起到一定的作用,也是淀粉基薄膜材料其他性能如力学性能等保持稳定性的关键^[8]。阻隔性能受到多方面因素的影响,例如直链淀粉含量高的淀粉膜材料具有较高的强度和较好的阻隔性能;纳米纤维素分散于淀粉基质中为水分子及氧气分子的通过提供了更加曲折的路径,从而提高其阻隔性;脂类物质含有疏水性碳链也可有效提高淀粉基材料的阻隔性能^[9-12]。在前期研究中,课题组利用酶解脱支和醚化改性方式获得淀粉基材料,并以甘油为增塑剂制备淀粉膜,阻氧性能和机械力学性能也得到一定改善,但水蒸气透过系数降低了^[7]。本论文基于淀粉多羟基高聚物特性,通过添加柠檬酸交联剂到复合改性淀粉基膜材料中进一步提升其阻水性能,为淀粉基材料生产应用研究提供了一定的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 原料

普通玉米淀粉,山东保龄宝生物股份有限公司;普鲁兰酶(酶活力1000 U/g),杰能科(中国)生物工程有限公司;环氧丙烷、氢氧化钠、硫酸钠、浓硫酸、丙二醇、无水乙醇、甘油、柠檬酸、氯化钠等均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器设备

V-1200 型可见分光光度计,上海翱艺仪器有限公司;多角度激光光散射凝胶色谱系统,美国 Wyatt 公司;差示扫描量热仪 Q2000,美国 TA 公司;Nexus470 红外光谱仪,美国 Thermo Electron 公司;TA.XT Plus 物性分析仪,英国 SMS 公司;D2 PHASER X-射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司;TGA2 热分析系统,美国 METTLER-TOLEDO 公司;Quanta 200 扫描电子显微镜,美国 FEI 公司;MesoMR23-060V-I 低场核磁共振成像分析仪,上海纽迈电子科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 淀粉复合改性

玉米淀粉先后采用酶解脱支和醚化复合改性处理复合改性^[7]。利用 0.1 mol/L pH 4.5 的醋酸缓冲溶液配制 10% (m/V) 的普通玉米淀粉浆,沸水浴糊化 30 min,再加入普鲁兰酶(10 U/g 淀粉),55 °C 反应 1.5 h 后,6 倍体积乙醇沉淀,6000 r/min 离心 10 min 并将沉淀干燥得到脱支淀粉。配制 2.9% NaOH 和 6% Na₂SO₄ 混合溶液,用此溶液配制 20% (m/V) 的脱支淀粉浆,充分搅匀后,快速添加 10% (m/m 淀粉) 的环氧丙烷,50 °C 反应 24 h,再用去离子水洗涤三次,无水乙醇洗涤三次,沉淀于 50 °C 烘干研磨,置于干燥皿中保藏备用。

1.3.2 淀粉膜制备

1.3.2.1 淀粉浓度对复合改性淀粉膜材料的影响

分别配制 2%、3%、4%、5% 和 6% (m/V) 的淀粉基材料-水体系,加入 35% (m/m 淀粉基材料) 甘油及 10% (m/m 淀粉基材料) 柠檬酸搅拌 45 min 后,沸水浴加热 30 min。将料液于超声装置中超声 20 min,除去气泡。称取约 40 g 料液于方形塑料培养皿中,溶液流延法制膜,50 °C 烘干揭膜,将膜放于 25 °C 和 53% RH 条件下平衡 2 d 后备用。

1.3.2.2 甘油含量对复合改性淀粉膜材料的影响

配制 3% (m/V) 的淀粉基材料-水体系,分别加入 20%、25%、30%、35% 和 40% (m/m 淀粉基材料) 甘油,以及 10% (m/m 淀粉基材料) 柠檬酸搅拌 45 min 后,沸水浴加热 30 min。将料液于超声装置中超声 20 min,除去气泡。称取约 40 g 料液于方形塑料培养皿中,溶液流延法制膜,50 °C 烘干揭膜,将膜放于 25 °C 和 53% RH 条件下平衡 2 d 后备用。

1.3.2.3 料液温度对复合改性淀粉膜材料的影响

配制 3% (m/V) 的淀粉基材料-水体系,加入 30% (m/m 淀粉基材料) 甘油及 10% (m/m 淀粉基材料)

柠檬酸搅拌 45 min 后, 分别于 80、85、90、95、100 和 105 °C 下加热 30 min。将料液于超声装置中超声 20 min, 除去气泡。称取约 40 g 料液于方形塑料培养皿中, 溶液流延法制膜, 50 °C 烘干, 揭膜, 将膜放于 25 °C 和 53% RH 条件下平衡 2 d 后备用。

1.3.2.4 柠檬酸含量对复合改性淀粉膜材料的影响

配制 3% (m/V) 的淀粉基材料-水体系, 分别加入 0%、5%、10%、15% 和 20% (m/m 淀粉基材料) 柠檬酸, 以及 30% (m/m 淀粉基材料) 甘油搅拌 45 min 后, 95 °C 下加热 30 min。将料液于超声装置中超声 20 min, 除去气泡。称取约 40 g 料液于方形塑料培养皿中, 溶液流延法制膜, 50 °C 烘干揭膜, 将膜放于 25 °C 和 53% RH 条件下平衡 2 d 后备用。

1.3.3 淀粉膜性能分析

1.3.3.1 机械性能的测定

利用 TA XT2i 物性仪进行测定。将膜裁成 2 cm×5 cm 矩形块, 初始夹具间距离为 25 mm, 拉伸速度为 1 mm/s, 返回速度为 10 mm/s, 每组样品五次平行, 计算公式如下:

$$\text{断裂伸长率 } E/\% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\%$$

式中: L : 膜拉伸后的长度 (mm); L_0 : 膜的初始长度 (mm)。

$$\text{拉伸强度 } TS = \frac{F}{D \times d}$$

式中: F : 轴向拉伸力 (N); D : 膜的宽度 (mm); d : 膜的厚度 (mm)。

1.3.3.2 水蒸气透过系数的测定

根据 GB 1037-70 拟杯法, 在 25 °C 条件下, 于 30 mm×50 mm 称量瓶中放入适量无水氯化钙, 膜封口。称重后, 将称量瓶放入底部为去离子水的干燥器里, 平衡 12 h 后, 每隔 2 h 称量一次, 连续五次, 每组样品三次平行。水蒸气透过系数计算公式如下:

$$\text{水蒸气透过系数 } WVP = \frac{\Delta m \times d}{A \times \Delta t \times \Delta P}$$

式中: Δm : 稳定质量的增量 (g); d : 试样厚度 (mm); A : 封口面积 (m²); Δt : 测定时间间隔 (h); ΔP : 试样两侧的水蒸气压差 (kPa)。

1.3.3.3 阻氧性能的测定

根据 GB/T 5009.227-2016 食品中过氧化值的测定, 根据油脂过氧化值的大小间接反应淀粉膜对氧气的阻隔性能。在 30 mm×50 mm 称量瓶中倒入 5 g 大豆油, 膜封口。样品贮存在 25 °C 和 53% RH 环境下一周后, 采用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定法测定大豆油的过氧化值, 每组样品三次平行, 计算公式如下:

$$\text{过氧化值 } POV = \frac{1000 \times (V - V_0) \times c}{m}$$

式中: V : 滴定样品所用的 Na₂S₂O₃ 溶液体积 (mL); V_0 : 滴定空白所用的 Na₂S₂O₃ 溶液体积 (mL); c : Na₂S₂O₃ 标准溶液的浓度 (mol/L); m : 大豆油的质量 (g)

1.3.3.4 水分含量的测定

称取 0.2 g 淀粉膜材料于 105 °C 恒温鼓风干燥箱中烘干至恒重, 每组样品三次平行, 水分含量计算公式如下:

$$\text{水分含量 } WC/\% = \frac{M_1 - M_0}{M_1} \times 100\%$$

式中: M_1 : 样品初始质量 (g); M_0 : 样品烘干后的质量 (g)

1.3.3.5 水分吸附曲线的测定

将膜剪成 1 cm×1 cm 矩形块, 在 105 °C 过夜干燥, 称重后, 于室温条件下在底部为硫酸铜饱和溶液的干燥器中 (98% RH) 平衡。在不同时间测量样品的质量, 直到达到恒定值, 每组样品三次平行。吸湿性计算公式如下:

$$\text{水分吸收量 } MA/\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100\%$$

式中: M_0 : 样品烘干后的质量 (g); M_t : 不同平衡时间时样品的质量 (g)。

1.3.3.6 低场核磁分析

在 25 °C 下利用 CPMG 脉冲序列测定复合改性淀粉膜材料的横向弛豫时间 T₂。线圈直径为 25 mm, 重复采样等待时间为 600 ms, 回波时间为 0.25 ms, 累加次数为 4 次。利用仪器自带的软件对数据进行归演化处理。

1.3.3.7 红外光谱分析

将淀粉膜材料固定于样品台上, 采用全反射红外方法。扫描波长范围为 400-4000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。

1.3.3.8 凝聚态分析

采用 Cu-Kα 放射线, 连续式扫描, 管压 30 kV, 管流 20 mA。扫描范围为 3~40°, 扫描速率为 2°/min, 采样步宽为 0.05°。使用 MDI Jade 6.0 软件计算结晶度。

1.3.3.9 差示扫描量热分析

参照复合改性淀粉膜材料的制作配方, 分别配制复合改性淀粉、甘油和水混合物 (重量比 10:3:20), 复合改性淀粉、柠檬酸和水混合物 (重量比 10:1:20) 及复合改性淀粉、甘油、柠檬酸和水的混合物 (重量比 10:3:1:20), 称取 2 mg 左右的体系混合物于铝盒中, 密封, 在 25~100 °C 范围内进行扫描, 升温速率为

10 °C/min。

1.3.4 数据处理

采用 Origin 9.0 作图, SPSS 18.0 对实验数据进行分析处理。

2 结果与讨论

2.1 复合改性淀粉膜材料的工艺优化

2.1.1 淀粉基材料浓度的影响

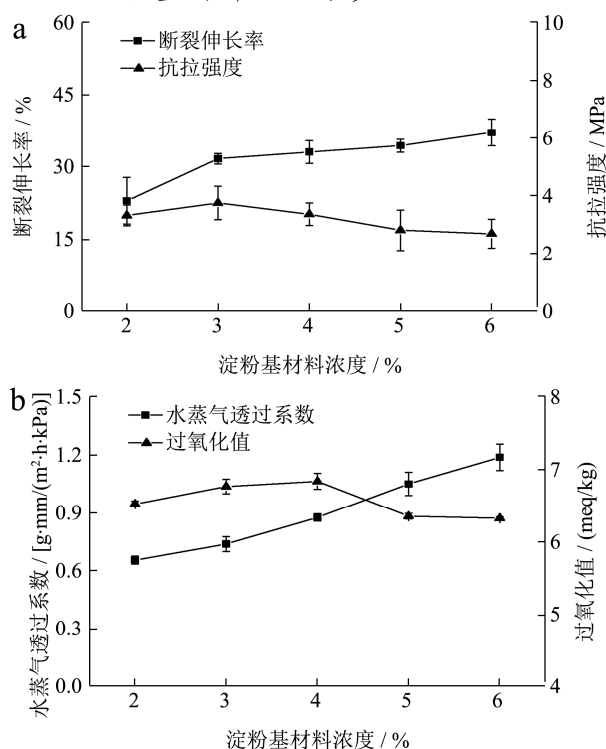


图1 淀粉基材料含量对复合改性淀粉膜机械性能(a)和阻隔性能(b)的影响

Fig.1 Effect of starch-based material content on the properties of modified starch film

由图 1a 可知,随着淀粉基材料浓度增大,复合改性淀粉膜抗拉强度在 3%浓度时达到较高值,随后逐渐呈下降趋势;断裂伸长率呈现升高的趋势,但在淀粉基材料浓度达到 3%后,增加不明显。这可能是淀粉基材料含量的增加,导致分子间作用力不断加大,淀粉膜材料的连续性和致密性得到提高,但当淀粉基材料含量进一步增加时,淀粉膜含水量相对降低,从而使得膜韧性降低,淀粉膜抗拉强度降^[6,7]。由图 1b 可知,随着淀粉基材料含量的增大,淀粉膜材料的水蒸气透过系数逐渐增大,这可能是由于料液黏度逐渐变大时,延流性变差,从而导致淀粉膜材料厚度不均匀,水蒸气易于透过^[13]。油脂过氧化值先增大后降低,这可能是由于大于 4%淀粉基材料浓度的料液所形成的淀粉膜其厚度增加明显,导致氧气透过速率下降,

从而使得表观上油脂的过氧化值降低。综合考虑各指标,选择淀粉浓度 3%时复合改性淀粉膜材料性能较好。

2.1.2 甘油的影响

由图 2a 可知,随着甘油含量的增加,淀粉膜的抗拉强度 TS 逐渐降低,断裂伸长率 E 逐渐增加。甘油作为小分子增塑剂,可与淀粉链上的羟基形成氢键,减小淀粉分子间氢键相互作用,使淀粉分子链的活动性增加,在一定程度上破坏了淀粉的刚性结构,从而使淀粉膜材料变得柔软,造成抗拉强度降低,断裂伸长率增加^[14]。由图 2b 可知,随着甘油含量的增加,淀粉膜材料的水蒸气透过性能及氧气透过性能逐渐增强,这是因为甘油亲水性较强,其含量的增加使得单位体积内亲水性羟基数目增多,降低淀粉分子链间的相互作用,导致淀粉膜材料的结构通透性增强,有助于增大水蒸气及氧气分子的扩散迁移速率^[15],从而引起淀粉膜材料的阻水和阻氧性能降低。综合考虑各指标,当甘油含量为 30%时,复合改性淀粉膜材料的性能较好。

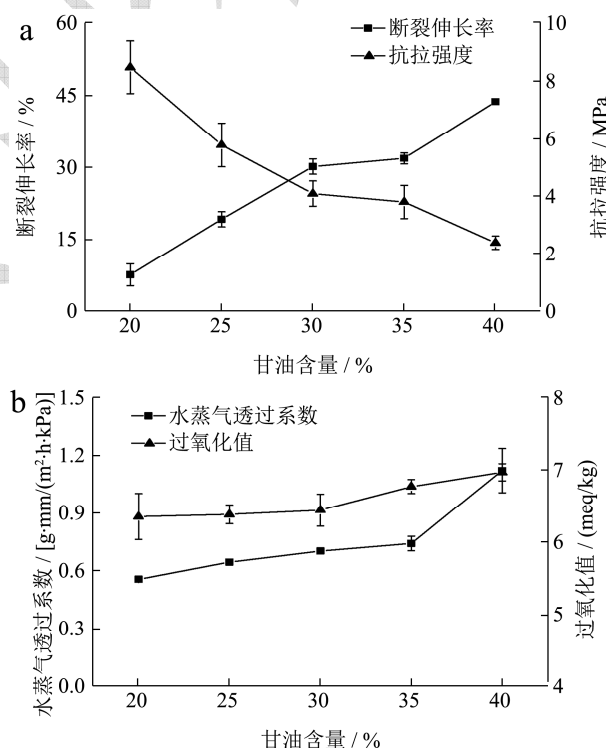


图2 甘油含量对复合改性淀粉膜机械性能(a)和阻隔性能(b)的影响

Fig.2 Effect of glycerol content on the properties of modified starch film

2.1.3 料液温度的影响

由图 3a 可知,随着温度的增加,淀粉膜材料的抗拉强度逐渐增加,但在温度达到 90 °C 后,抗拉强度几乎不变;而断裂伸长率先增大后减小,在 95 °C 时

达到最高值。当料液温度在 80~90 °C 范围内时, 酶解脱支-醚化淀粉基材料不能被完全糊化, 淀粉膜连续性下降, 但随着温度的上升, 糊化程度增加, 淀粉膜机械性能得到改善, 其抗拉强度及断裂伸长率均得到提高; 当料液温度为 95 °C 时, 糊化充分, 此时的淀粉分子间作用力也最强, 所制得的淀粉膜材料机械性能较好; 当料液温度超过 95 °C 时, 长时间的高温可能导致柠檬酸发生水解作用^[16], 淀粉膜材料变脆, 断裂伸长率下降。由图 3b 可知, 随着料液温度增加, 淀粉膜材料水蒸气透过性能先减小后增加, 95 °C 时达最低值, 此时淀粉分子间结合紧密, 淀粉膜材料的致密性也最好。氧气透过性能总体上先增大后减小, 即其阻氧性能先减小后增大。综合考虑各指标, 选择加热温度 95 °C 时, 复合改性淀粉膜材料的性能较好。

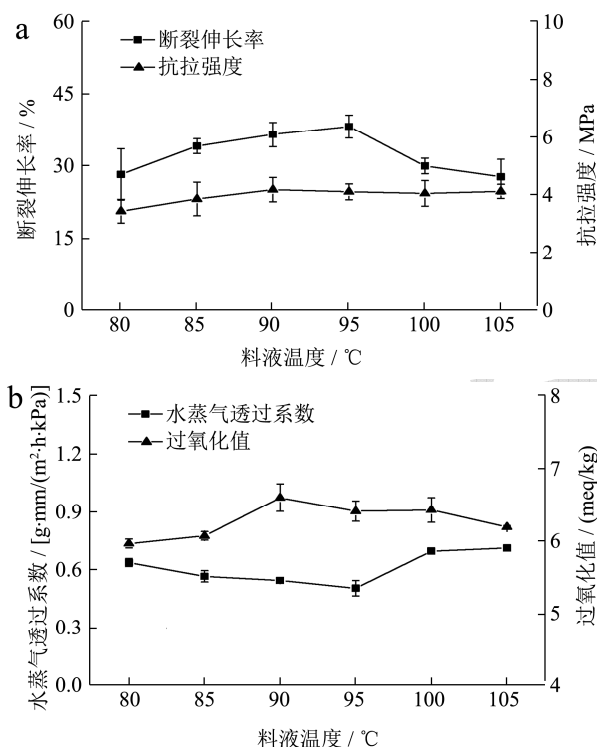


图 3 料液温度对复合改性淀粉膜机械性能 (a) 和阻隔性能 (b) 的影响

Fig.3 Effect of temperature on the properties of modified starch film

2.1.4 柠檬酸的影响

由图 4a 可知, 随着柠檬酸含量的增加, 淀粉膜的抗拉强度 TS 逐渐降低, 断裂伸长率 E 则逐渐升高, 这可能是因为柠檬酸具有一定的增塑作用, 可降低淀粉分子间作用力, 从而使淀粉膜材料的抗拉强度下降, 断裂伸长率升高。由图 4b 可知, 随着柠檬酸含量的增加, 淀粉膜的水蒸气透过性能先减小后增加, 在柠檬酸添加量为 10% 时达到最小值。这可能是因为添加柠檬酸后, 柠檬酸与淀粉-甘油体系产生酯化交联作

用, 并形成了疏水性 C=O, 从而造成了淀粉膜材料较低的水蒸气透过系数; 而当柠檬酸添加量超过 10% 时, 过多的柠檬酸对淀粉链产生了一定的水解作用, 导致淀粉羟基暴露更多, 促进了水分子的透过, 从而使淀粉膜材料的阻水性降低^[16]。淀粉膜材料的氧气透过性能整体上呈现逐渐增大的趋势, 即其阻氧性能逐渐减小, 这可能与淀粉膜结构致密性的降低有关。综合考虑各指标, 当柠檬酸含量为 10% 时, 复合改性淀粉膜材料的性能较好。

综上分析, 当淀粉基材料浓度为 3%, 甘油含量为 30%, 料液温度为 95 °C, 柠檬酸含量为 10% 时, 复合改性淀粉膜材料的性能较好, 其抗拉强度为 4.11 MPa, 断裂伸长率为 38%, 水蒸气透过系数为 0.51 g·mm/(m²·h·kPa), 油脂的过氧化值为 6.41 meq/kg。为进一步探究复合改性淀粉膜材料的结构, 分别在 85 °C 和 100 °C 条件下制备了复合改性淀粉膜 (其淀粉基材料浓度为 3%, 甘油含量为 30%, 柠檬酸含量为 10%), 并以未添加柠檬酸的淀粉膜作为对照, 对其进行水分含量、水分吸附能力、低场核磁、红外、结晶性及热性质等分析。

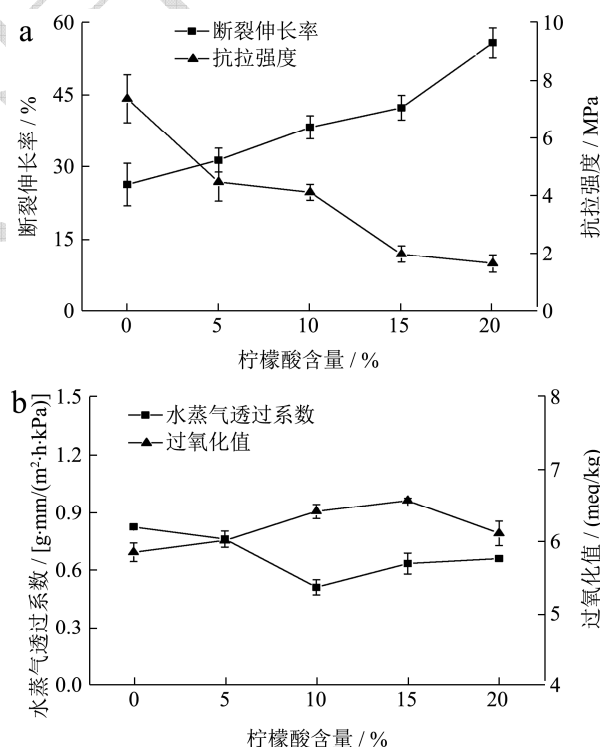


图 4 柠檬酸含量对复合改性淀粉膜机械性能 (a) 和阻隔性能 (b) 的影响

Fig.4 Effect of citric acid on the properties of modified starch film

2.2 水分含量与水分吸附分析

如图 5a 所示, 添加柠檬酸的淀粉膜材料的含水量

降低了,这说明其含有更少的自由-OH基团,从侧面证实了交联的存在。从图5b可以看到,复合改性淀粉膜吸水是一个缓慢迁移过程,在饱和溶液的干燥器中平衡10h以后显现出柠檬酸降低淀粉膜的水分吸附能力,这也反映了交联作用的存在,淀粉的交联补充了天然淀粉分子间的氢键,从而提高了淀粉膜材料对水的抵抗能力^[17]。此外,复合改性淀粉膜材料的水分吸附能力也与加工温度有关,过高的温度并不是有利条件,这可能是因为100℃时,淀粉膜材料由于柠檬酸的水解作用而获得了较多的自由羟基,交联结构减弱。

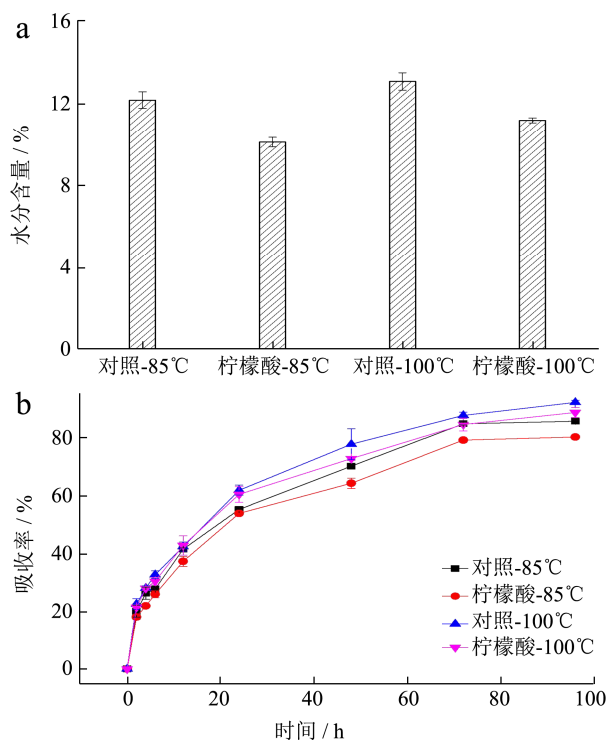


图5 复合改性淀粉膜(a)水分含量和(b)水分吸附曲线

Fig.5 Water content (a) and water adsorption curve (b) of modified starch film

2.3 低场核磁分析

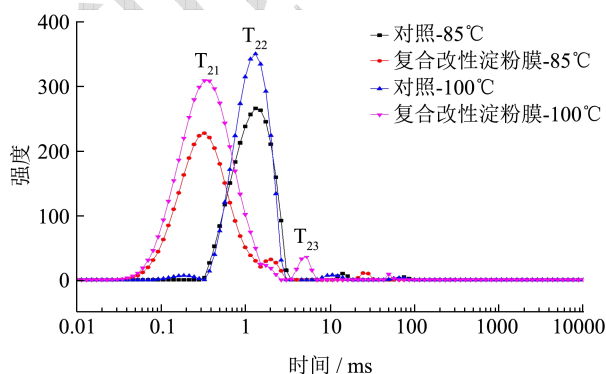


图6 复合改性淀粉膜T₂谱图

Fig.6 T₂ spectra of modified starch film

利用低场核磁(LF-NMR)测定淀粉复合膜材料

水分状态及分布,其横向弛豫时间T₂谱图如图6所示。自旋-自旋弛豫时间T₂对分子迁移率的变化敏感,是表征具有不同迁移率的水分子的重要参数,T₂值越低,表明水分与淀粉膜材料结合越紧密,水分子的运动性越弱^[18]。可以看到,淀粉膜材料主要有三种状态的水分,分别为结合水,半结合水和自由水,对应的弛豫时间分别为T₂₁、T₂₂和T₂₃。其中,含有柠檬酸的淀粉膜其T₂值更低,水分自由度降低,这侧面反映了复合改性淀粉膜材料中交联结构的形成,限制了水分的流动。比较不同温度下制备的复合改性淀粉膜材料,发现在85℃下制备的样品其T₂₁、T₂₂和T₂₃值分别为0.31、2.05和25.76 ms,而复合改性淀粉膜-100℃样品为0.36、5.05和50.93 ms,这可能是因为100℃时,柠檬酸发生了水解作用,体系交联结构减弱,从而导致水分流动性增强。

2.4 红外图谱分析

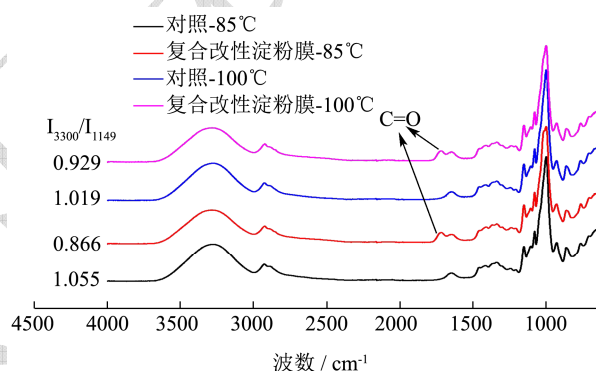


图7 复合改性淀粉膜红外光谱图

Fig.7 Infrared spectra of modified starch film

如图3~17所示,所有图都显示了如下的特征峰:3300 cm⁻¹左右吸收峰为-OH的伸缩振动,2980-2900 cm⁻¹的吸收峰为-CH₂的伸缩振动,1650 cm⁻¹为水的-OH弯曲振动峰,1024 cm⁻¹左右的吸收峰为C-O-C中C-O的伸缩振动。不同的是,含有柠檬酸的淀粉膜材料在1720 cm⁻¹处出现了一个吸收峰,这可能是柠檬酸羧基本身具有C=O以及其与淀粉-甘油体系发生酯化反应形成的C=O叠加造成的^[19],这也表明了交联形成的可能。根据3300 cm⁻¹处和1149 cm⁻¹处峰强的比值即I₃₃₀₀/I₁₁₄₉值的大小,可以比较不同体系中羟基的数量,这两个吸收峰分别与C-O-H和C-O基团的伸缩振动有关。含有柠檬酸的淀粉膜材料的I₃₃₀₀/I₁₁₄₉比值均小于对应的不含柠檬酸的淀粉膜材料,表明其具有更少的自由羟基数,这是因为柠檬酸与甘油-淀粉基质相互作用导致了聚合物网络内自由羟基数改变。此外,柠檬酸对淀粉膜材料的影响与加工温度有关,可以看到,在85℃下制备的复合改性淀粉膜材料样品

其 I_{3300}/I_{1149} 值更低, 说明在复合改性淀粉膜-100 °C 样品具有更多的自由羟基数, 这可能是由淀粉发生改性产生, 部分淀粉糖苷键发生降解^[20]。

2.5 X-射线衍射分析

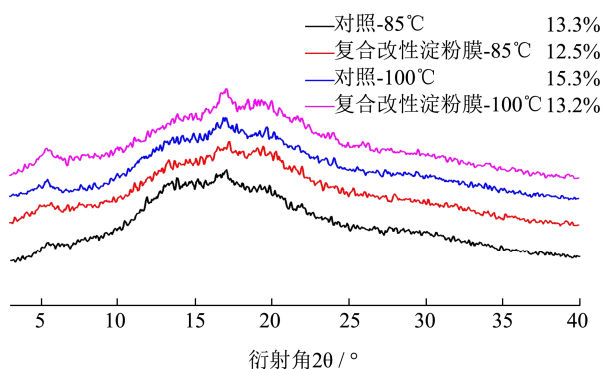


图8 复合改性淀粉膜 X-射线衍射图

Fig.8 X-ray diffraction diagrams of modified starch film

图8显示了酶解脱支-醚化复合改性淀粉膜材料的X-射线衍射图, 可以看到, 各淀粉膜材料主要表现出无定形的特征, 衍射峰强度较弱, 在5°, 13°, 17°和20°左右均出现了衍射峰, 符合B+V-型淀粉结构的结晶特征。比较结晶度大小发现, 在100 °C制备的淀粉膜材料结晶度更高, 淀粉膜结晶度的产生是由于淀粉的回生, 与其含水量相关, 且随着水解程度的增加而增加^[21,22], 复合改性淀粉膜-100 °C样品含水量更高, 柠檬酸对其也存在一定水解作用, 故其结晶度更高。此外, 还可以看到柠檬酸的添加使淀粉膜材料的结晶度降低了, 这也再一次证实了交联结构的形成, 在一定程度上抑制了淀粉的回生, 从而使得结晶度降低。

2.6 热分析

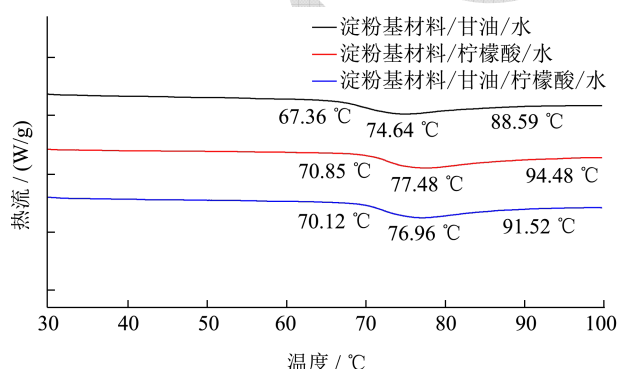


图9 复合改性淀粉膜 DSC 曲线

Fig.9 DSC curves of modified starch film

如图9所示, 加入甘油或柠檬酸后, 淀粉基材料的糊化温度均有所降低, 这反映了甘油或柠檬酸具有一定的增塑作用, 降低了淀粉分子间作用力, 从而使其更易于发生糊化。此外, 含有柠檬酸的体系其糊化

温度比不含柠檬酸的体系高, 这说明柠檬酸的加入产生了交联作用, 形成了新的网络结构, 淀粉的交联补充了天然分子间的氢键, 从而使氢键作用增强, 其需要更多的热量来完成糊化。然而, 在含有柠檬酸的体系中, 淀粉基材料/甘油/柠檬酸/水比淀粉基材料/柠檬酸/水体系的糊化温度低, 这说明淀粉分子优先与甘油和柠檬酸形成的酯发生作用, 形成的网络更为开放, 促进了水分的吸收扩散, 从而使其糊化温度降低。

3 结论

本文利用酶解脱支和醚化复合改性淀粉基材料制备淀粉膜, 并优化了不同工艺条件。柠檬酸的加入可有效改善淀粉膜材料的性能, 尤其是阻水性能。当淀粉基材料浓度为3%, 甘油含量为30%, 料液温度为95 °C, 柠檬酸含量为10%时, 制备的酶解脱支-醚化复合改性淀粉膜材料性能较好, 此时抗拉强度为4.11 MPa, 断裂伸长率为38%, 水蒸气透过系数为0.51 g·mm/(m²·h·kPa), 与未添加柠檬酸的淀粉膜材料相比降低了39%。结构分析结果表明其具有较为开放的交联网络结构, 淀粉链优先与甘油和柠檬酸形成的酯发生反应, 此外柠檬酸的水解作用会导致体系网络结构减弱。

参考文献

- [1] Pillai C K S. Recent advances in biodegradable polymeric materials [J]. Materials Science and Technology, 2014, 30(5): 558-566
- [2] Kumar N, Kaur P, Bhatia S. Advances in bio-nanocomposite materials for food packaging: a review [J]. Nutrition and Food Science, 2017, 47(4): 591-606
- [3] Luchese C L, Spada J C, Tessaro I C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films [J]. Industrial Crops and Products, 2017, 109: 619-626
- [4] Solala I, Bordes R, Larsson A. Water vapor mass transport across nanofibrillated cellulose films: Effect of surface hydrophobization [J]. Cellulose, 2018, 25(1): 347-356
- [5] López O V, García M A, Zaritzky N E. Film forming capacity of chemically modified corn starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(4): 573-581
- [6] HU Xiu-ting, JIA Xue, ZHI Chao-hui, et al. Improving the properties of starch-based antimicrobial composite films using ZnO-chitosan nanoparticles [J] Carbohydrate Polymers, 2019, 210: 204-209
- [7] HU Xiu-ting, JIA Xue, ZHI Chao-hui, et al. Improving properties of normal maize starch films using

- dual-modification: combination treatment of debranching and hydroxypropylation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 130: 197-202
- [8] 郭斌,薛灿,银鹏,等.无机物对淀粉塑料阻隔性能影响的研究进展[J].高分子通报,2016,5(12):29-35
- GUO Bin, XUE Can, YIN Peng, et al. Progresses of the effects of inorganic substance on mechanical properties of starch plastics [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2016, 5(12): 29-35
- [9] Cano A, Jiménez A, Cháfer M, et al. Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111(20): 543-555
- [10] Garcia M A, Martino M N, Zaritzky N E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(6): 941-944
- [11] 刘鹏飞,孙圣麟,王文涛,等.增塑剂甘油对甘薯淀粉膜性能的影响研究[J].中国粮油学报,2015,30(10):15-20
- LIU Peng-fei, SUN Sheng-lin, WANG Wen-tao, et al. Effect of glycerol plasticizer on the properties of sweet potato starch-based films [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(10): 15-20
- [12] Chiumarelli M, Hubinger M D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 38(4): 20-27
- [13] 张帆,程铁群,郑宝东.响应面法优化干热变性莲子淀粉膜制备工艺[J].热带作物学报,2017,38(5):969-977
- ZHANG Fan, CHENG Yi-qun, ZHENG Bao-dong. Optimization of preparation process for of lotus-seed starches films modified by dry heating method using response surface methodology [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2017, 38(5): 969-977
- [14] Pushpadass H A, Marx D B, Hanna M A. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films [J]. Starch/Stärke, 2008, 60(10): 527-538
- [15] Souza A C, Benze R, Ferrão E S, et al. Cassava starch biodegradable films: influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature [J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 46: 110-117
- [16] 王文涛,卢晓明,张慧,等.柠檬酸对挤压吹塑淀粉/聚乙烯醇复合膜性能的影响[J].中国粮油学报,2017,32(12):44-49
- WANG Wen-tao, LU Xiao-ming, ZHANG Hui, et al. Effects of citric acid on the properties of starch/polyvinyl alcohol composite films by blow extrusion process [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(12): 44-49
- [17] Ghanbarzadeh B, Almasi H, Entezami A A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: effect of citric acid and carboxymethyl cellulose [J]. Industrial Crops and Products, 2011, 33(1): 229-235
- [18] CHEN Long, TIAN Yao-qi, TONG Qun-yi, et al. Effect of pullulan on the water distribution, microstructure and textural properties of rice starch gels during cold storage [J]. Food Chemistry, 2017, 214: 702-709
- [19] Reddy N, Yang Y. Citric acid cross-linking of starch films [J]. Food Chemistry, 2010, 118(3): 702-711
- [20] Shi R, Bi J, Zhang Z, et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(4): 763-770
- [21] Westling A R, Stading M, Gatenholm P. Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends [J]. Biomacromolecules, 2002, 3(1): 84-91
- [22] Ortiz M A M, Torres A V, Gutiérrez A D R, et al. Partial characterization of chayotextile starch-based films added with ascorbic acid encapsulated in resistant starch [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 341-347

(上接第 53 页)

- [38] 陈学红,秦卫东,马利华,等.乳酸菌发酵对金银花抗氧化活性的影响[J].农业机械,2013,26:84-87
- CHEN Xue-hong, QIN Wei-dong, MA Li-hua, et al. Effects of lactic acid bacteria fermentation on antioxidant activity of *Flos Lonicerae japonicae* [J]. Agricultural Machinery, 2013, 26: 84-87
- [39] 闫占鹏.金银花中绿原酸提取及金银花醋发酵工艺优化研究[D].郑州:郑州大学,2018
- YAN Zhan-peng. Study on extraction of chlorogenic acid from *Flos Lonicerae Japonicae* and fermentation technology optimization of *Flos Lonicerae japonicae* vinegar [D]. Zhengzhou: Zheng Zhou University, 2018